

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-139709

(43)公開日 平成5年(1993)6月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 21/072	G	7305-4G		
C 0 4 B 35/58	1 0 4 R	8821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全6頁)

(21)出願番号 特願平3-304845	(71)出願人 000003182 徳山曹達株式会社 山口県徳山市御影町1番1号
(22)出願日 平成3年(1991)11月20日	(72)発明者 谷口 人文 山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内 (72)発明者 柳村 昇 山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(54)【発明の名称】 窒化アルミニウム粉末

(57)【要約】

【目的】一次粒子の凝集の程度が極めて小さく、焼結による収縮の小さい窒化アルミニウム粉末を得る。

【構成】比表面積から算出した平均粒径(D_1)と沈降法で測定した平均粒径(D_2)とが、 $0.2 \mu m \leq D_1 \leq 1.5 \mu m$ 、好ましくは $0.3 \mu m \leq D_1 \leq 1.0 \mu m$ であり、 $D_2 / D_1 < 2.00$ 、好ましくは $D_2 / D_1 < 1.95$ を共に満足する窒化アルミニウム粉末。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 比表面積から算出した平均粒径 (D_1) と沈降法で測定した平均粒径 (D_2) とが下記式
 $0.2 \mu\text{m} \leq D_1 \leq 1.5 \mu\text{m}$
 $D_2 / D_1 < 2.00$

を共に満足することを特徴とする窒化アルミニウム粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、一次粒子の凝集の程度が極めて小さい窒化アルミニウム粉末に関する。 10

【0002】

【技術の技術】 最近、窒化アルミニウム粉末は、熱伝導率が高く、エレクトロニクス材料として極めて有用な窒化アルミニウム焼結体の原料として脚光を浴びている。 窒化アルミニウム粉末は、例えば、特開昭59-50008号公報により公知である。 上記の公報に記載された窒化アルミニウム粉末は、高純度且つ微粒子であり、高熱伝導率及び透光性等の優れた性質を有する窒化アルミニウム焼結体の原料として使用されている。 即ち、上記公報には、平均粒子径が $2 \mu\text{m}$ 以下の粉末で、酸素含有量が 1.5 重量% 以下、且つ窒化アルミニウム組成を A1N とするとき含有する陽イオン不純物が 0.3 重量% 以下である窒化アルミニウム粉末が示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記の窒化アルミニウム粉末は、高純度且つ微粒子するために優れた性質を有する窒化アルミニウム焼結体の原料となる。 しかしながら、上記の窒化アルミニウム粉末は、シート等に成形した後に焼結した場合、焼結による収縮率が大きく、寸法安定性の点で十分に満足できるものではなかった。 30

【0004】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者らは、焼結時の収縮率が小さく、寸法安定性が良好な窒化アルミニウム粉末を得ることを目的として研究を重ねてきた。 その結果、比表面積から換算した平均粒径と、沈降法で測定した平均粒径とが特定の関係を有する窒化アルミニウム粉末が、上記の目的を達成することを見い出し、本発明を完成させるに至った。

【0005】 即ち、本発明は、比表面積から算出した平均粒径 (D_1) と沈降法で測定した平均粒径 (D_2) とが下記式

$$0.2 \mu\text{m} \leq D_1 \leq 1.5 \mu\text{m}$$

$$D_2 / D_1 < 2.00$$

を共に満足することを特徴とする窒化アルミニウム粉末である。

【0006】 本発明に於ける比表面積は、BET 法による窒素ガス吸着で得られたものである。 この比表面積から真球換算により平均粒径 (D_1) を求めることができる。 この方法で求めた平均粒径 (D_1) は、窒化アルミニ

ニウム粉末の一次粒径を表わす。

【0007】 一方、沈降法、例えば、堀場製作所製自動粒度分布測定器 CAPA-500 を用いて測定した平均粒径 (D_2) は、一次粒子が凝集して形成された凝集粒子の平均粒径を表わす。

【0008】 本発明に於いては、上記の比表面積から算出した平均粒径 (D_1) は、 $0.2 \mu\text{m} \leq D_1 \leq 1.5 \mu\text{m}$ の範囲でなければならない。 D_1 が $0.2 \mu\text{m}$ 未満の窒化アルミニウム粉末は、比表面積が大きくなり、それにつれて酸素含有量も大きくなり過ぎるために優れた物性の焼結体が得られなくなる。 D_1 が $1.5 \mu\text{m}$ を越える窒化アルミニウム粉末は、焼結が十分に進まないために緻密な焼結体を得ることができない。 上記の平均粒径 (D_1) は、 $0.3 \mu\text{m} \leq D_1 \leq 1.0 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

【0009】 次に、前記の比表面積から算出した平均粒径 (D_1) と沈降法で測定した平均粒径 (D_2) とは、 $D_2 / D_1 < 2.00$ でなければならない。 D_2 / D_1 の値が 2.00 を越えた場合には、焼結時の収縮率が十分に小さい窒化アルミニウム粉末を得ることができない。 D_2 / D_1 は、 1.95 以下であることが好ましく、 1.90 以下であることがより好ましく、さらに 1.80 以下であることが寸法安定性の点から最も好ましい。

【0010】 因に、前記した特開昭59-50008号公報に記載された窒化アルミニウム粉末は、比表面積 ($4.2 \text{ m}^2 / \text{g}$) から算出した平均粒径 (D_1) が $0.44 \mu\text{m}$ であり、沈降法により測定した平均粒径 (D_2) が $1.22 \mu\text{m}$ であり、 $D_2 / D_1 = 2.77$ である。

【0011】 本発明の窒化アルミニウム粉末は、 $D_2 / D_1 < 2.00$ であることから、一次粒子の凝集の程度が極めて小さい粉末であるといえる。

【0012】 本発明の窒化アルミニウム粉末は、上記の条件を満足しておれば良いが、さらに熱伝導率等に優れた窒化アルミニウム焼結体を得るためには、酸素含有量や陽イオン不純物の少ないことが好ましい。 即ち、A1N を窒化アルミニウム組成とするとき、不純物となる酸素含有量が 1.5 重量% 以下、陽イオン不純物が 0.3 重量% 以下である窒化アルミニウム粉末が好適である。 さらに、酸素含有量が 0.4 ~ 1.3 重量%、陽イオン不純物が 0.2 重量% 以下である窒化アルミニウム粉末がより好適である。

【0013】 尚、本発明に於ける窒化アルミニウムはアルミニウムと窒素の 1 : 1 化合物であり、これ以外のものをすべて不純物として扱う。 ただし窒化アルミニウム粉末の表面は空気中で不可避的に酸化され A1-N 結合が A1-O 結合に置き変っているが、この結合 A1 は陽イオン不純物とはみなさない。 従って、A1-N, A1-O の結合をしていない金属アルミニウムは陽イオン不

純物である。

【0014】本発明に於ける上記窒化アルミニウム粉末はどのような方法によって得られたものであっても良い。

【0015】一般には、下記に示す方法によって好適に製造することができる。即ち、アルミナと、硫黄含有量が500～7000 ppmのカーボンとを重量比で1：1.5～1：4の範囲で混合して得た粉末を非酸化性雰囲気中において1300～1700℃で焼成する方法である。

【0016】ここで、原料となるカーボンは特定の硫黄含有量を有するものでなければならない。即ち、硫黄含有量は500 ppm～7000 ppm、好ましくは1000～5000 ppm、更に好ましくは2000～5000 ppmである。この範囲をはずれた場合には、前記した本発明の窒化アルミニウム粉末は得られない。

【0017】また、本発明に於いて原料となるカーボンは、特定の比表面積と吸油量とを有することが好ましい。即ち、比表面積は6.0 m² / g以上、好ましくは1.00～3.00 m² / gであり、また、吸油量は、80 cc / 100 g以上、好ましくは100～200 cc / 100 gであることが好ましい。

【0018】一方の原料であるアルミナは、A1₂O₃で表わされるものが何ら制限なく採用される。後述する焼成によりアルミナになり得るアルミニウム化合物、例えば、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、ミョウバン、水酸化アルミニウム等を焼成することにより得たアルミナであっても良い。即ち、焼成によりアルミナになり得るアルミニウム化合物とカーボンとを混合し、後述する条件により焼成して該アルミニウム化合物を分解してアルミナとし、さらに焼成して窒化反応を行なう方法も本発明で採用することができる。

【0019】アルミナの粒径は比表面積から算出した粒径(D₁)と沈降法で測定した平均粒径(D₂)とが、下記式

$$0.1 \mu\text{m} \leq D_1 \leq 1.0 \mu\text{m}$$

$$D_2 / D_1 \leq 8.00$$

を共に満足するものが好適に用いられる。ここで、アルミナ粉末の比表面積は、BET法による窒素ガス吸着で得られたものである。この比表面積から真球換算により粒径(D₁)を求めることができる。この方法で求めた粒径(D₁)は、アルミナ粉末の一次粒径を表す。

【0020】一方、沈降法、例えば、堀場製作所製自動粒度分布測定器CAPA-500を用いて測定した平均粒径(D₂)は、一次粒子が凝集して形成された凝集粒子の平均粒径を表す。上記の粒径(D₁)はさらに、0.1 μm ≤ D₁ ≤ 0.8 μmの範囲であることが好ましい。また、D₂ / D₁は6.00以下であることが好ましく、さらに5.00以下であることが生成された窒化アルミニウム粉末の凝集を抑制する点からより好まし

い。

【0021】上記した原料のカーボンとアルミナに含まれる不純物は、殆んどそのまま窒化アルミニウム粉末中に残存して不純物となる。従って、高純度の窒化アルミニウム粉末を得るためにには、カーボンの灰分は、0.3重量%以下、好ましくは0.2重量%以下であり、アルミナの純度は99.0重量%以上、好ましくは99.5重量%以上であることが好適である。

【0022】アルミナとカーボンの混合比は1：1.5～1：4の範囲でなければならず、より単分散したAlN粉末を得る目的から、1：2～1：3.5の範囲が好適である。アルミナとカーボンの混合比が1：1.5～1：4の範囲をはずれた場合には、本発明の凝集の程度の極めて小さい窒化アルミニウム粉末を得ることができない。

【0023】アルミナとカーボンの混合は乾式あるいは湿式のどちらでも良いが、通常、十分な混合を達成するためには、湿式混合が好ましい。通常、混合手段はボールミルによる混合が好適であるが、この際使用する容器、ボール等は高純度アルミナ質あるいはプラスチック質などを用い、不純物の混入を極力防止するのが好ましい。ボールミルとしては、公知のもの、例えば回転式ボールミル、バイプロボールミル等が挙げられる。また、アトライターによる混合も採用し得る。また反応率を上げ未反応アルミナ分の量を極小とするため十分均一な混合を行うのが好ましい。混合粉末は焼成炉によって1300～1700℃、好ましくは1450～1650℃の温度で通常3～10時間焼成することにより本発明の窒化アルミニウム粉末が得られる。焼成温度が上記の下限温度より低い温度では窒化反応が十分進行せず、目的の窒化アルミニウム粉末が得られない場合があるので好ましくない。また、焼成温度が前記の上限温度を越える高い温度では窒化反応は十分進行するが、しばしば生成する窒化アルミニウム粉末の粒子径が大きくなるか、あるいは凝集が著しくなり、本発明の微粉末を得ることができない場合があるので好ましくない。

【0024】前記焼成の際には焼成炉の炉材や焼成ボートなどの材質について不純物の原因とならないように配慮するのが好ましい。また焼成の雰囲気は窒素を含む雰囲気、通常は高純度の窒素ガスかあるいはそれにアンモニアガスなどを加えたガスが好適であり、通常これらの反応ガスを窒化反応が十分進行するだけの量、連続的又は間欠的に供給しつつ焼成するとよい。

【0025】上記焼成後の混合物は窒化アルミニウム粉末の他に未反応のカーボンを含有するので一般には混合物を650～750℃の温度で空气中あるいは酸素中で焼成し、残存するカーボンを酸化除去すると好ましい。酸化温度が高すぎると窒化アルミニウム粉末の表面が過剰に酸化され、目的とする粉末が得られ難い傾向があるので適当な酸化温度と時間を選択するのが好ましい。

【0026】

【発明の効果】本発明の窒化アルミニウム粉末は、一次粒子の凝集の程度が極めて小さい。このため、本発明の窒化アルミニウム粉末を用いて焼結を行なった場合、線収縮率を14%以下とすることができます。このように、本発明の窒化アルミニウム粉末は、寸法安定性が良好であり、工程能力指数を著しく高めることができます。特に高融点金属のペーストを表面に印刷して焼成する同時焼成法に於いて、金属との収縮率の差を小さくすることができますために好適に使用される。

【0027】さらに、酸素含有量及び陽イオン不純物の少ない窒化アルミニウム粉末を原料として用いた場合には、上記の効果に加えて、高熱伝導性、さらには透光性を有する窒化アルミニウム焼結体を得ることができます。

【0028】

【実施例】本発明をさらに具体的に説明するために以下に実施例及び比較例を掲げるが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0029】尚、以下の実施例及び比較例に於ける各種の物性の測定は次の方法により行なった。

【0030】1) カーボンの灰分量：J I S K-6221-1970に従い、750℃の灰化後の重量から求めた。

【0031】2) カーボンの吸油量：J I S K-6221-1970に従い、ジブチルフタレートの滴下量から求めた。

【0032】3) 比表面積：N₂吸着によるB E T法で求めた。（島津製作所（製）「フローソープ2300」を使用）

4) 粉末の平均一次粒径（D₁、D₄）

$$\text{平均一次粒径} (\mu\text{m}) = 6 / (S \times \rho)$$

S : 粉末比表面積 (m² / g)

ρ : 粉末みかけ密度

6 : 定数

5) 粉末の平均凝集粒径（D₂、D₄）：遠心沈降法にて求めた。（堀場製作所（株）製「CAPA500」を使用）

6) 粉末中の不純物量

陽イオン不純物量：粉末をアルカリ溶融後、酸で中和し、溶液のI C P発光分光分析により定量した。（島津製作所（株）製「ICPS-1000」を使用）

不純物カーボン量：粉末を酸素気流中で燃焼させ、発生したCO、CO₂ガス量から定量した。（堀場製作所（株）製「EMIA-110」を使用）

不純物酸素量：グラファイトるつぼ中での粉末の高温の熱分解法により発生したCOガス量から求めた。（堀場製作所（株）製「EMGA-2800」を使用）

7) イオウ含有量：自動燃焼式イオウ分試験器（滴定法）（吉田科学（株）製）を使用。

【0033】8) みかけ密度：ヘリウム置換式圧力比較

法で求めた。（島津製作所（製）「オートピクノメーター-1320」を使用）

9) シート成形体密度（d（g））：AlN粉末と分散剤とを有機溶媒中に分散させてスラリーとし、これをドクターブレード法により成形して得た成形体の寸法と重量とから生密度を求め、この値からAlN粉末だけの成形密度を計算して求めた。

【0034】

$$d(\text{g}) = (\text{成形体生密度}) \times (\text{スラリー中のAlN重量}) / \{ (\text{スラリー重量}) - (\text{有機溶媒重量}) \}$$

10) AlN焼結体密度（d（s））：アルキメデス法により求めた。（東洋精機（株）製「高精度比重計D-H」を使用）

11) AlN焼結体熱伝導率：レーザーフラッシュ法により求め、検量線による厚さ補正を行った。（理学電機（株）製「熱定数測定装置PS-7」を使用）

12) 焼結時の収縮率：焼結前後の寸法測定により求めた。

$$20 \quad \text{【0035】} \text{ 収縮率} = (1 - \text{焼結体寸法} / \text{焼結前の成形体寸法}) \times 100$$

実施例1

純度 99.9%，沈降法により測定した平均粒径

(D₁) 0.95 μm, 比表面積 8.0 m² / g, 比表面積から計算した粒径 (D₄) 0.19 μm, D₄ / D₁ = 5.00 の Al₂O₃ 500 g と、灰分量 0.08 重量%, イオウ含有率 2980 ppm, 比表面積 1.15 m² / g, 吸油量 120 c c / 100 g のカーボン 1200 g をナイロン製ポットとボールを用い、混合した。混合粉末を高純度黒鉛製るつぼに入れ、N₂ガス流

30 下で 1550℃, 6 時間加熱し、かかる後、未反応のカーボンを酸化除去した。

【0036】得られた粉末のX線回折パターンはAlNのピークのみを示した。得られた粉末の特性は表2のNo. 1に示したとおりである。

【0037】次に、得られたAlN粉末 400 g と Y₂O₃ 15 g, ソルビタントリオレエート 4 g, トルエン 132 g, エタノール 108 g を内容積 4.8 リットルのナイロン製ポットに仕込みナイロン被覆ボールを用いて 24 時間混合した。混合スラリーに、ポリビニルブチラール 28 g, ベンジルブチルフタレート 28 g, トルエン 44 g, エタノール 36 g を加え、更に 24 時間ボールミル混合した。得られたスラリーを粘度が 25000 cps (at 25℃) になるまで真空脱泡を行った。

【0038】脱泡後のスラリーをドクターブレードシート成形法で成形し、厚さ 1 mm の成形体を得た。この成形体を 34 mm 口の金型で打ちぬき焼結テスト用サンプルとした。シート成形体密度（d（g））は 2.11 (g / cm³) であった。

【0039】打ちぬいた成形体をマッフル炉中で空気

中、600°C、3時間脱脂処理した。ついでこの成形体を、BN製るつぼに入れ、焼結テストを行った。焼結はN₂気流中で、室温から1800°Cまでの昇温速度を5°C/minとし、1800°Cで7時間保持後、自然冷却の条件下で行った。得られた焼結体は熱伝導率、寸法および密度の測定に供した。

【0040】得られた焼結体の密度は3.32g/cm³であり、焼結時の収縮率は13.6%であった。また熱伝導率は182W/m·Kであった。

【0041】実施例2

*表1に示したアルミナ粉末およびカーボンとを種々の重量比で混合し、実施例1と同様にして焼成した。得られた粉末のX線回折パターンは、すべてAlN単相であった。次に実施例1と同様の方法で成形、焼成を行い、焼結体物性と焼結時の収縮率を測定した。結果を表2に示した。

【0042】表1のNo. 7~9は比較例である。

【0043】

【表1】

*10

表 1

実験 No.	原料Al ₂ O ₃ 粉末				カーボン			カーボン/Al ₂ O ₃ 混合重量比
	比表面積 (m ² /g)	D _s (μm)	D _e (μm)	D _e /D _s	硫黄含有量 (wt %)	吸油量 (cc/100g)	比表面積 (m ² /g)	
1	8.0	0.19	0.95	5.00	0.298	120	140	2.4
2	7.7	0.20	0.57	2.85	0.110	130	153	2.0
3	8.5	0.18	0.88	4.89	0.232	120	156	3.2
4	7.7	0.20	0.57	2.85	0.476	150	195	3.7
5	8.5	0.18	0.88	4.89	0.570	160	230	3.8
6	8.0	0.19	0.95	5.00	0.310	110	115	2.0
7	8.0	0.19	0.95	5.00	0.720	120	137	1.0
8	7.7	0.20	0.94	4.70	0.050	130	162	1.0
9	8.0	0.19	0.95	5.00	0.041	120	156	1.5

注)・但しNo. 7~9は比較例

【0044】

【表2】

表 2

実験 NO	比表面積 (m ² /g)	Al ₂ N粉末			シート成形		A1N焼結体		
		D ₁ (μm)	D ₂ (μm)	D ₃ / D ₁	不純物量 *1	体密度 (g/cm ³)	収縮率 (%)	密度 (g/cm ³)	熱伝導率 (W/m·K)
1	2.6	0.71	1.21	1.70	0.85 0.053	4.27	2.11	1.3.6	3.2 1.82
2	4.1	0.45	0.81	1.81	0.90 0.031	2.61	2.08	1.3.9	3.3 1.81
3	3.2	0.57	0.96	1.69	0.87 0.047	3.12	2.11	1.3.5	3.3 1.79
4	3.8	0.48	0.85	1.77	0.97 0.054	2.98	2.09	1.3.8	3.2 1.81
5	3.5	0.53	0.97	1.84	0.91 0.052	2.79	2.09	1.3.8	3.3 1.78
6	3.7	0.50	0.91	1.82	0.91 0.032	3.31	2.10	1.3.6	3.2 1.80
7	3.4	0.54	1.24	2.30	0.86 0.091	2.80	2.00	1.5.0	3.1 1.74
8	4.0	0.46	1.10	2.39	0.87 0.026	3.79	1.99	1.5.1	3.3 1.79
9	4.2	0.44	1.09	2.48	0.93 0.031	2.46	1.92	1.6.2	3.3 1.77

注) 但しNO. 7~9は比較例

*1 Ca, Si, Mg, Fe, Cr, Ni, Co, Cu, Mn, Ti, Vの分析値の合計量